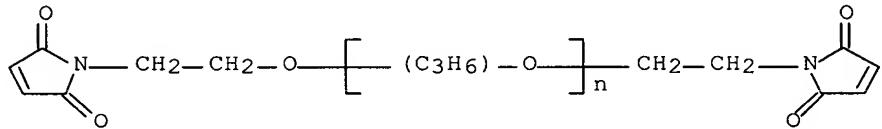


TI **Phase change ink carrier composition**
 IN King, Clifford R.; Meinhardt, Michael B.
 PA Tektronix, Inc., USA
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 14 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

| PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|--------------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI JP 11349877 | A2 | 19991221 | JP 1999-113549 | 19990421 |
| PRAI US 1998-65378 | | 19980423 | | |

AB Title compn. showing low-viscosity liq. at 90-160.degree., high-viscosity liq. at 40-80.degree., and solid at <30.degree. comprises a thermal reversible Diels-Alder polymn. product and/or a Diels-Alder polymn. precursor compd. Thus, difurfuryl adipate-bis(4-maleimidophenyl)methane-Diels-Alder copolymer 25, stearyl stearamide 50 and polyurethane/polyurea 25 formed a ink bead, 500 g of which was mixed with 25 g Millijet Blue 28 to give phase change ink, showing good properties.

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethyl]-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



2 (D1-Me)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-349877

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 D 11/00
C 0 8 G 61/08
C 0 8 L 65/00

識別記号

F I
C 0 9 D 11/00
C 0 8 G 61/08
C 0 8 L 65/00

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-113549

(22)出願日 平成11年(1999)4月21日

(31)優先権主張番号 0 9 / 0 6 5, 3 7 8

(32)優先日 1998年4月23日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 391002340

テクトロニクス・インコーポレイテッド
TEKTRONIX, INC.
アメリカ合衆国 オレゴン州 97070-
1000 ウィルソンビル ピー・オー・ポッ
クス 1000 サウスウエスト パークウェ
イ・アベニュー 26600

(72)発明者 クリリフォード・アール・キング
アメリカ合衆国 オレゴン州 97301 セ
ーラム マハロ・コート 3011

(74)代理人 弁理士 山口 邦夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 相変化インク・キャリア組成物

(57)【要約】

【課題】 液体状態で分子量が小さく且つ低粘度であり、液体状態及び固体状態の間で熱的に可逆性があり、固体状態でのポリマーの性質を有する。

【解決手段】 热的可逆性のディールス・アルダー重合化反応生成物、ディールス・アルダー重合前駆物質、及びこれらの混合物から成るグループから選択した成分を含み、約90°Cから少なくとも約160°Cまでの範囲内の温度で低粘性の液体となり、約40°Cから約80°Cまでの範囲内の温度で高粘性の粘性物質になり、約30°C未満の温度で固体になる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱的可逆性のディールス・アルダー重合反応生成物、ディールス・アルダー重合前駆物質、及びこれらの混合物から成るグループから選択した成分を含み、約90°Cから少なくとも約160°Cまでの範囲内の温度で低粘性の液体となり、約40°Cから約80°Cまでの範囲内の温度で高粘性の液体物質になり、約30°C未満の温度で固体になることを特徴とする相変化インク・キャリア組成物。

【請求項2】 上記反応生成物は、ジフルフリルアジバート及びビスマレイミドジフェニルメタンのディールス・アルダー反応により生成したポリマーを有することを特徴とする請求項1の相変化インク・キャリア組成物。

【請求項3】 上記ディールス・アルダー重合前駆物質は、ビスジエンを含むことを特徴とする請求項1の相変化インク・キャリア組成物。

【請求項4】 上記ディールス・アルダー反応ビスジエンは、共役ジエンを含有した5-乃至8-メンバ・リングを有し、これらリング部分が総て炭素であるか、又は炭素と、窒素、酸素、サルファ及びこれらの混合物から選択したヘテロ原子との混合物であることを特徴とする請求項3の相変化インク・キャリア組成物。

【請求項5】 少なくとも1つのアミド化合物を更に含有することを特徴とする請求項1の相変化インク・キャリア組成物。

【請求項6】 ウレタン樹脂、ウレア樹脂、混合ウレタン/ウレア樹脂、及びこれらの混合物から成るグループから選択された少なくとも1つの化合物を更に含有することを特徴とする請求項1の相変化インク・キャリア組成物。

【請求項7】 ビスフルフリル・エステルであるディールス・アルダー前駆物質を更に含有することを特徴とする請求項1の相変化インク・キャリア組成物。

【請求項8】 酸化アルキレン置換着色料のジアクリラート誘導体であるディールス・アルダー前駆物質を更に含有することを特徴とする請求項1の相変化インク・キャリア組成物。

【請求項9】 プロポキシレート・アリル・メタクリレート及びビスフルフリル・エステルの反応生成物であるディールス・アルダー前駆物質更に含有することを特徴とする請求項1の相変化インク・キャリア組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、選択された相変化インク・キャリア組成物と、これらキャリア組成物を含有した相変化インク組成物とに関する。特に、本発明は、相変化インク・キャリア組成物及び少なくとも1つの相溶性着色料(colorant)を含有した相変化インク組成物に関する。なお、相変化インク・キャリア組成物は、熱的可逆性ディールス・アルダー重合前駆物質、又

は反応生成物を含有しており、この反応生成物は、約90°Cから少なくとも約160°Cまでの温度で低粘性の液体となり、約40°Cから約80°Cまでの温度で高粘性のポリマーになり、約30°C未満の温度で固体のポリマーになる。

【0002】

【従来の技術】デジタル・プリント・アプリケーションにおける相変化インク(固体インク又はホット・メルト・インクと呼ばれることもある)は、過去10年間にわたって、オフセット・プリント、フレキソ・プリント、グラビア・プリント、凸版プリントなどの従来のプリント・システムの代替えとして需要家に広く普及してきた。相変化インクは、コンピュータ技術に関連した周辺装置としてのプリント装置に特に望ましいと共に、グラビア・プリント・アプリケーションの如き他のプリント技術に用いるのにも適する。かかる技術については、Siegwerk Farbenfabrik Keller, Dr. Rung and Co. に譲渡されたアメリカ合衆国特許第5496879号、ドイツ特許公報DE4205636AL号及びDE4205713AL号に記載されている。

【0003】一般に、相変化インクは、周囲温度において固相であるが、インク・ジェット・プリント装置での上昇した動作温度では、液相で存在する。噴射動作温度にて、液体インク滴は、プリント装置から噴射される。インク滴がプリント媒体の表面又は中間転写面に接触すると、これらインク滴は、迅速に凝固して、凝固したインク滴の所定パターンを形成する。

【0004】相変化インクは、取り扱いが簡単で安全である。また、相変化インクは、一般に、子供が使用するクレヨンに類似した固さの固体であり、黄色、マゼンタ、シアン及び黒の固体スティックの形状であり、ユーザがプリンタに装填するのが簡単である。プリンタの内部において、これらインクは、プリント・ヘッド内の上昇した温度で溶解(溶融)する。プリント・ヘッドは、多くのオリフィスを有し、このオリフィスを介して、溶解したインクが、紙又はオーバーヘッド・プロジェクタ用透明フィルムの如き所望の最終受けサブストレート、即ち、媒体に噴射される。代わりに、溶解したインクを回転ドラムに供給して、その後、サブストレートに転写してもよい。インクがサブストレート上で冷却されると、所望画像に再び凝固する。この再凝固プロセス、即ち、相変化は、瞬間的である。よって、プリントされた乾燥画像がプリンタにより形成され、ユーザは、この乾燥画像を直ちに利用できる。

【0005】これら相変化インクは、望ましくない噴射の原因となる溶剤や希釈液を含んでいない。総ての点において、相変化インクの使用及び特定の調合は、従来のインク及びプリント・プロセスに多くの点で限定される。特に、相変化インクの開発の有望な方向は、汚染要因の環境問題の低減、汚染の予防、噴射の標準化、地

下水の汚染、空気によって運ばれる微粒子、廃棄物の減少、労働者及び消費者との接触、再生不能な消耗品に関するものである。

【0006】さらに、冷たい状態でユーザーが実際にインクにさわれるとき、このインクがいつでも固体であり、プリンタ内部のみでこのインクが溶解状態なので、ユーザーがアクセス不能であるため、安全に使用できる。また、これらインクは、出荷及び補間期間中、長期間にわたって安定している。さらに、相変化インクは、製造の際、比較的安全である。

【0007】これら相変化インクは、一般的に、相変化インク・キャリア組成物を含有しており、このキャリア組成物は、少なくとも1つの相溶性（共溶性）相変化インク着色料と組合わさっている。このキャリア組成物は、一般的には、樹脂、脂肪酸アミド（fatty amide）、及び樹脂誘導材料を含んでいる。また、このキャリア組成物に、柔軟剤、ワックス、抗酸化剤（antioxidant）などが添加されている。一般的に、使用する樹脂は、水不溶性であり、キャリア組成物は、使用する噴射温度において揮発性成分を含んでいない。また、これらキャリア成分は、化学的に安定であって、時間経過に伴って、及び／又は上昇した温度条件において、化学的一体性を失わない。

【0008】好適には、着色相変化インクは、上述の所望インク・キャリア組成物と相溶性減法混色着色料とを化合させて形成する。本発明の減法混色着色相変化インクは、4つの成分染料、即ち、シアン、マゼンタ、黄色及び黒で構成される。アメリカ合衆国特許第4889560号及び第5372852号は、減法混色着色料を用いることを開示しており、典型的には、カラー・インデックス（C. I.）溶解性染料、C. I. 分散（Disperse）染料、改質C. I. 酸及び直接染料、及びC. I. 塩基性染料のクラスの染料を具てもよい。また、着色料として適当なものは、適切なポリマー染料である。これらは、例えば、アメリカ合衆国特許第5621022号に記載されており、また、ミリケン・アンド・カンパニー（Milliken & Company）から入手できるミリケン・インク・イエロー（Milliken Ink Yellow）869、ミリケン・インク・ブルー（Milliken Ink Blue）92、ミリケン・インク・レッド（Milliken Ink Red）357、ミリケン・インク・イエロー（Milliken Ink Yellow）1800、ミリケン・インク・ブラック（Milliken Ink Black）8915-67、アンカット反応物オレンジX-38、アンカット反応物ブルーX-17、アンカット反応物バイオレットX-80などがある。また、アメリカ合衆国特許第5231135号にも記載されている。さらに、アメリカ合衆国特許第5780528号に記載してある着色樹脂反応生成物も適切な着色料である。

【0009】特別に選択した成分及びそれらの関連した量は、相変化インクの所望アプリケーション性能の性質

を実現するために非常に大切である。これらインクに求められる特定の物理的及び化学的特性には、粘度（粘性）、表面張力、柔軟性、耐久性、熱的安定性、発色能力などがあるが、これに限定されるものではない。

【0010】実際には、相変化インクの2つの所望特性は、（1）プリントされた画像の耐久性と、（2）サブストレート上に画像を作成するためのインクの噴射能力とである。これとは別に、ポリマー材料をキャリア組成物に添加して、所望の耐久性を得る。

【0011】以下のアメリカ合衆国特許は、特定の相変化インク組成物について記載している。アメリカ合衆国特許第5372852号は、脂肪酸アミド含有材料（テトラアミド化合物又はモノアミド、若しくはこれらの混合物）から成る相変化インク・キャリア組成物を含有する選択的な相変化インク組成物を記載している。このアメリカ合衆国特許は、また、好ましいテトラアミド化合物を、脂肪酸、ジアミン（エチレン・ジアミン）及びダイマー酸を反応させて作ることも記載している。好ましい脂肪酸は、ステアリン酸であり、好ましいダイマー酸は、アメリカ合衆国オハイオ州シンシャナティのエミリー・ディビジョン・オブ・ヘンケル・コーポレーション（Emery Division of Henkel Corporation）が生産しているEMPOL 1008ダイマー酸として知られている水素化オレイン酸ダイマー生成物である。ウイットコ・ケミカル・カンパニー（Witco Chemical Company）がKEMAMIDEの商標で生産しているベヘニル・ベヘンアミド（behenamide）及びステアリル・ステアルアミドの如き2次モノアミドが好ましいモノアミドとして記載されている。

【0012】本願出願人に譲渡されたアメリカ合衆国特許第5782966号、第5827918号、第5830942号、第5783658号、第5750064号は、相変化インク組成物に用いるのに適する多くのウレタン、ウレア及び混合ウレタン／ウレア樹脂を記載している。

【0013】上述のアメリカ合衆国特許に記載された相変化インク組成物は、市場で成功したが、多くの処理条件及び異なるアプリケーションに適合するように、これらインクを常に改善する必要がある。プリントしたサブストレートの特性の他に、インクや、これに入る個別の成分を、それらのコスト、生産容易性、個別のプリンタ内でどの様に動作するかによって、評価しなければならない。さらに、各成分やインク全体の安全性及び環境問題を考慮しなければならない。普通紙プリンタ用の理想的な相変化インクは、総てのプリント技術により最高品質を達成したものである。

【0014】別な点としては、ディールス・アルダー（Diels-Alder）反応（4+2付加環化反応とも呼ばれる）は、6メンバーのリング（環）の合成用の周知の技術である。この反応は、6メンバー環を発生するため

に、共役ジエンにジエノフィルの二重結合の1、4付加を行う。この反応をしばしば用いて、比較的小さな分子量の物質を作るが、これをポリマー材料に拡張した。さらに、ジエン及びジエノフィルの選定には、複合官能基及び／又は保護又は潜在官能基を含んだ環式、複素環式及び高置換材料がある。ディールス・アルダー・アダクツは、典型的に安定している。

【0015】1995年3月7日に公開された特開平7-61117号公報は、ディールス・アルダー反応を用いたインク・ジェット記録方法を記載している。しかし、このディールス・アルダー反応生成物は、ポリマー生成物ではない。

【0016】1994年に発行されたジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (Journal of Polymer Science) のパートAのポリマー化学；第32巻の第2501～2504ページのノリュキ・クラモト等の論文「ジフルフリルアジパートから成るディールス・アルダー・ポリマーのビスマレイミドジフェニルメタンとの熱可逆性反応 (Thermoreversible Reaction of Diels-Alder Polymer Composed of Difurfurylalipate with Bismaleimido diphenylmethane)」は、異なるディールス・アルダー・ポリマーのいくつかの熱可逆性反応と、この反応の研究との詳細を記載している。このクラスのポリマーは、60°Cでのディールス・アルダー反応により生成でき、90°Cに加熱して单量体に分解（解重合）できる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の従来のインク組成物のどれもが、液体状態で分子量が小さく且つ低粘度であり、液体状態及び固体状態の間で熱的に可逆性があり、固体状態でのポリマーの性質を具えていない。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、インク・ジェット・プリント・アプリケーションに有用な成分クラスを用いることを基本にしている。これら成分は、室温で固体のポリマーであるが、溶解すると、インクの噴射が容易となる非揮発性で低粘度の成分を形成する。さらに、インクをサブストレート上に噴射した後や、インクの再凝固期間中、このクラスの成分は、一層耐久性のあるプリント画像を与えるポリマー材料を形成する。この転移は、熱的可逆性化学反応により生じる。

【0019】このクラスの反応生成物を用いることにより、相変化インクを室温で固体として保管し、上昇した噴射温度で溶解したときに、反応生成物は、可逆性化学反応を被り、非揮発性で、低粘度の相変化インク・キャリア組成物を形成する。このキャリア組成物は、インクを中間転写面又は直接的に最終サブストレートに容易に噴射できる。噴射された画像が冷却されると、キャリア組成物がポリマー材料に戻り、サブストレート上の画像の耐久性を改善する。

【0020】この新たなクラスのキャリア成分は、種々の他の既知のキャリア成分による有用性の他に、概して、蒸気圧が非常に低いので、成分が望ましくない揮発性とならない。また、このクラスの反応生成物は、好ましい水不溶性である。

【0021】よって、本発明の観点の1つは、熱的可逆性ディールス・アルダー重合前駆物質を有する相変化インク・キャリア組成物であり、反応生成物は、約80°Cから約40°Cまでの温度にて非揮発性で粘度の低い前駆物質であり、周囲の室温（即ち、約20°C未満から約30°C）にて、固体ポリマーである。

【0022】本発明の他の観点は、相変化キャリア組成物及び少なくとも1つの相溶性着色料を含有した相変化インクであり、このキャリア組成物は、熱的に可逆性のあるディールス・アルダー・ポリマー化前駆物質であるか、又は反応生成物である。

【0023】本発明の更に他の観点は、ホット・メルト・グラビア・インクなどであり、熱的可逆性ディールス・アルダー・ポリマー化前駆物質又は反応生成物である。

【0024】さらに、本発明の好適な概念の1つは、ジフルフリルアジパート (difurfuryl adipate: DFA) 及びビスマレイミドジフェニルメタン (bismaleimido diphenylmethane: BMD) のディールス・アルダー反応により作ったポリマーから成る相変化キャリア組成物である。固体のポリマーは、60°C未満の温度で、これら2つのモノマーから作ることができ、これらポリマーは、約90°C以上での反応ディールス・アルダー反応を被る。

【0025】本発明の特徴は、ディールス・アルダー前駆物質又は反応生成物を、既存のアミドをベースにした相変化インクに追加するか、又はかかるインクのテトラ・アミド成分と完全に置換して、耐久性及び粘り強さを改善すると共に、ガラス又は金属表面にわたってスライドするサブストレートに適用する際の摩擦係数を下げたことである。

【0026】本発明の利点は、所望特性を達成できるように、ディールス・アルダー重合化前駆物質を処理できることであり、相変化インクに混合した際に、インク・ベースと相溶性であり、このインクでプリントした画像も類似した性質にする。

【0027】本発明の他の利点は、相変化インク調合剤に添加した際に、ディールス・アルダー反応生成物が、所望特性のインクになるように調製、即ち、技術的に調合できることである。

【0028】

【発明の実施の形態】本明細書で用いる表現「熱的可逆性のディールス・アルダー重合化反応前駆物質又は反応生成物」は、任意のジエン前駆物質及び／又は任意のジエノフィル前駆物質、又は、ディールス・アルダー反応

を含む反応シーケンスにより作った任意の化学的反応生成物である。ここで、反応生成物は、約0°Cから約60°Cまでの温度で、粘度の高い液体か又は固体ポリマー形式であり、約90°Cから約160°Cまでの温度で、粘度の低い液体形式である。

【0029】例えば、ジエン及びジエノフィル前駆物質を溶融（溶解）相変化インク・キャリア組成物又は相変化インク組成物に添加できる。室温まで冷却すると、ジエン及びジエノフィルと共にインクは、ディールス・アルダー反応を受け、ディールス・アルダー・アダクツ（付加体）である高分子量の樹脂材料を形成する。さらに、相変化インクが噴射温度にまで加熱されると、ポリマー反応生成物は、逆ディールス・アルダー反応を受け、噴射温度の液体状態で、粘度が低く、分子量の小さい噴射可能なインクを生成する。代わりに、1つの前駆物質をインクに調合して、他の前駆物質を犠牲剥離層（sacrificial release layer）に付着できる。この犠牲剥離層は、インク・ジェット・プリンタの転写ドラムの中間転写面として作用する。よって、インクをドラムに噴射すると、2つの前駆物質がドラム上の液体剥離層内で反応して、熱的可逆性で高分子量の樹脂反応生成物を形成する。

【0030】また、これら2つの前駆物質の反応生成物自体を相変化キャリア系に調製して、インク・ステックがユーザによりインク・ジェット・プリンタに挿入される際に固体形式となるようにできる。この実施例において、固体反応生成物は、噴射温度で液体になり、サブストレート上で固体形式に冷却された際、乾いた固体に戻る。

【0031】この概念規定内のディールス・アルダー反応生成物は、2つ以上のディールス・アルダー反応の反応生成物であってもよく、又は、この反応シーケンスは、単一のディールス・アルダー反応に限定されないし、又は、その反応は、反応シーケンス全体の中の最初の反応でも最後の反応でもよいことに留意されたい。さらに、勿論、この定義は、1つ以上のディールス・アルダー前駆物質と、相変化インク内のディールス・アルダー反応生成物又は異なる複数のディールス・アルダー反応生成物の混合物との化合を含む。他の可能性には、分子量の調製、対称又は非対称ジエン又はジエノフィル、及びこれらの組み合わせのために、連鎖停止成分がある。

【0032】この概念規定には、ポリマー化学種である連鎖延長又は反応生成物を許さないディールス・アルダー前駆物質が含まれない。なお、このポリマー化学種は、約0°Cから約160°Cの温度範囲にわたる熱的可逆反応を受けない。

【0033】約40°C未満の温度におけるポリマー形式の反応生成物に適用する用語「固体」は、インク・ジェット・プリンタ装置内の固体と、普通紙の如きサブス

トレート上で乾いたプリント画像との両方に用いるのに適切な任意の固体形式である。

【0034】90°Cから約160°Cまでの液体形式の逆反応生成物に適用する用語「低粘度液体」は、インク・ジェット・プリンタで噴射可能な任意適当な液体状態である。クラッキング（cracking）ディールス・アルダー反応は、逆又は逆行反応であり、溶融固体ポリマーを切断し、インク・ジェット・プリンタで噴射可能な低粘度材料を作る。間接転写プリントに関連させて説明するプリント処理の状況において、ディールス・アルダー反応は、相変化インクに混合されるアダクツ（付加物）を生成する。これは、再ポリマー化が開始すると、約80°C及び約40°Cの間の温度範囲に冷却される一方、より粘性が高くなり、属性特性を示す。最終受けサブストレート上にプリントされると、インクが約20°C未満から約30°Cの周囲温度に更に冷却されると、プリント処理において更に固くなり、強靭で耐性のある画像ができる。アダクツを用いたディールス・アルダー・アダクツ及びその結果のインクの調製により、アダクツ及びインクの両方において、所望特性を技術的に設定できる。例えば、複数の反応ジエン単位又は成分の間でポリエチレン分子鎖の如き直鎖炭素水素リンクを配置することにより、より結晶質で、固く、より耐性のある材料を生成する。これとは対称的に、複数の反応ユニットの間のポリオキシアルキレン成分を用いて、ガラス転移点（T_g）が低く、柔らかく、柔軟性のある生成物を生成する。当然、相変化インク調製における任意のジエン又はジエノフィルを用いる任意の重要な要素は、インク・ベースとの化合物の相溶性である。

【0035】上述の如く、ディールス・アルダー反応は、ジエン及びジエノフィルを反応を含んでいる。本発明の目的において、適切なジエン及びジエノフィルは、熱的可逆性のポリマーを導くディールス・アルダー反応に関係した能力のある任意の材料でもよい。ディールスは、任意の共益ジエンであり、2つの二重結合が単一の単結合で分離され、ジエノフィルが二重結合化合物であると理解できる。ポリマー化にとって、少なくとも2つのジエン又はジエノフィル反応性サイトを含んだ場合、ジエン及びジエノフィル分子の条件は、1つ以上の連結グループにより夫々分離されたことである。さらに、熱的可逆性ディールス・アルダー・ポリマー化反応生成物は、機能限界（functionalized termini）を有するリニア・コポリマー（共重合体）、枝分かれ鎖ポリマー又はコポリマー、ブロック・コポリマー、スター又はデンドリメリック（dendrimeric）ポリマー、又は複数のポリマーを含む。また、これらポリマーを着色料材料（例えば、ジエン又はジエノフィルによりキャップされたミリケン・ポリマー着色料）、UV又はIR吸収体、抗酸化剤、殺カビ剤などに共有結合させてもよい。かかる二官能化材料は、特定の所望特性（例えば、特定の色、強化

された耐光性、導伝性、酸化安定性、環境耐性又は生物分解性、若しくは再現性など)を与えることができる。代わりに、前駆物質の分子における複数のジエン属(グループ)又はジエノフィル・グループの間の連結グループを変更して、相変化インクに他の機能及び/又は特性を与えるてもよい。例えば、官能化をこれら前駆物質分子に導入して、所望の色、抗酸化性、強化性、UV安定性、赤外線吸収、可塑性、及び他の性質を与えることが可能である。特に、所望ガラス転移温度(T_g)、溶融点、降伏応力、モジュリ(*modulii*)及び溶融熱の特性が得られるように、これら前駆物質を調製することが望ましい。

【0036】さらに好ましくは、ジエン前駆物質は、共益ジエンを含んだ任意の5-乃至8-メンバー・リング(環)から構成されてもよく、リング・メンバーの総ては、共役ジエン系における窒素、酸素、イオウ及びこれらの混合物から選択されたヘテロ原子を有する炭素原子、又は炭素原子の混合物のいずれかである。また、好ましくは、リング(環)原子は、非置換でもよいし、又は、電子ドナー置換基(例えば、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルコキシ、アリールキシ(*aryloxy*)、アルキルチオ(*alkylthio*)、アリールチオ(*arylthio*)、アミノ、アルキル置換アミノ、アリール置換アミノ、アルコキシ置換アミノ系など)を含んでもよい。また、複数の末端ジエン(terminal diene)成分の間の結合部分は、自然又は合成脂肪酸(特に、二塩基であり、4~50個の炭素原子を含んだ水素化脂肪酸)、1から100までの反復単位の範囲のアルキレンオキシ(*alkyleneoxy*)置換基のホモポリマー又はコポリマー、又は、初期(*incipient*)ポリマーの軟度をバランスさせるために、同様に調製した官能基から選択してもよい。

【0037】最適には、ジエンは、ジフルフリルアジパート(*difurfuryladipate*: DFA)である。より好適には、ジエノフィルは、エンドサイリック(*endcyclic*)オレフィンを含んでもよいし、環構造に結合されているが外部(*exo*)であるジエノフィリック(*dienophilic*)成分を有する任意の5-乃至8-のメンバー・リングで構成してもよい。好ましくは、ジエノフィルは、シアノ、アミド、カルボキシ、カルボキシ・エステル、ニトロ、電子吸引基(*electron withdrawing groups*)を含む芳香環などの電子吸引基と非置換でも置換ができる。代わりに、ジエノフィルは、1個以上の電子吸引基と共に变成了った環構造内の二重結合でもよい。環ポリマー化用の条件は、ジエノフィルが2つのジエノフィル成分の間の結合部分を含むことであり、この結合部分は、4~50個の炭素原子、2~50個の炭素原子の範囲内の炭素鎖長で分離されたジアミン、芳香族ジアミン、ビアリール(*bi-aryl*)ジアミン、又はアルキルエノキシ(*alkylenoxy*)ジアミン(ハントスマン・ケミカル(Hu-

ntsman Chemical)からジェファミン(Jeffamines)と一般に表現される)を含む自然及び合成二塩基酸から選択される。

【0038】最適には、ジエノフィルは、ビスマレイミドジフェニルメタン(*bimaleimidodiphenylmethane*: BMD)である。これらジエン及びジエノフィルを熱的可逆性反応生成物にする反応は、ディールス・アルダー反応に一般的に用いる反応条件に応じて、起こすことができる。

【0039】ディールス・アルダー反応前駆物質、又は反応生成物、若しくはこれら両方を用いること、これら物質が噴射温度にてそのまで液体で非ポリマーであり、ポリマーにより(ノズルのつまりにより)プリント・ヘッドの噴射動作の不良や破損が生じないという重要な利点がある。また、これら物質には、室温、即ち、周囲温度でポリマー特性により、耐性のある画像を形成できるという付加的な利点もある。さらに、本発明の熱的可逆性ディールス・アルダー・ポリマー・アダクツは、ホット・メルト・プリント・ヘッドに用いるのに一般的に熱的に安定であり(即ち、代替えの又は望ましくない機構により劣化しない)、一般的に他の従来の相変化インク・ジェット・キャリア及び着色材料と相互に相溶性があり、環境や消費者の安全に適合するように一般的に不活性である。

【0040】これらディールス・アルダー前駆物質を直接プリント相変化インクに用いるほかに、オフセット・プリント処理に用いることも可能である。例えば、一方の前駆物質は、オフセット・インクに調製でき、他方の前駆物質は、オフセット処理における剥離層として用いる材料に調製できる。ポリマー化は、オフセット・プリント処理の転写固定ステップ、又は後処理ステップの期間中に起きる。代わりに、ディールス・アルダー反応生成物の両方の前駆物質をオフセット・インク又は剥離層物質に含有させることもできる。

【0041】好ましくは、かなりの量の望ましくない副産物を形成することなく完了した化学反応から、ディールス・アルダー・ポリマー反応生成物を作ることができる。さらに好ましくは、揮発性有機溶媒を必要としない反応により、これら反応生成物を作ることができるし、最適には、「ストレート」に(即ち、溶媒から解放されて)反応生成物ができる。また、本発明においては、相変化インク・キャリア組成物により、反応用に「溶媒」を選択する。最後に、これらディールス・アルダー反応生成物は、広範囲の浄化作業を必要としない。

【0042】好ましくは、本発明は、最終受け面又はサブストレートに直接的に供給するか、又は中間転写面を介して間接的に供給する選択的な相変化インク組成物を含有している。本発明のこれら好ましい相変化インク組成物は、特定の相変化インク着色料と、特定の相変化インク・キャリア組成物を有しており、このキャリア組成

物は、少なくとも1つの熱的可逆性ディールス・アルダーや又は熱的可逆性ディールス・アルダー前駆物質を含んでいる。特定の相変化インク・キャリア組成物を調製して、選択的インク組成物を生成する。この選択的インク組成物は、インク組成物の中間転写面を介して最終受け面に間接的に供給するために必要なパラメータに合う所定の流体及び力学的（機械的）特性を有する。

【0043】本発明の相変化インク組成物に用いる着色料は、使用する特定の相変化インク・キャリア組成物と相溶性のある任意の減法混色着色料でもよい。本発明の減法混色着色相変化インクは、一般に、4つの基本色、即ち、シアン、マゼンタ、黄色及び黒の染料を含んでいる。減法混色として用いる染料は、次の染料クラス、即ち、カラー・インデックス（C. I.）染料；溶剤染料；分散染料；改質酸性及び直接染料；塩基性染料でもよい。これらクラスの染料の他に、本発明のインク組成物には、好ましくは、1つ以上の着色料としての選択的ポリマー染料も含まれる。適切なポリマー染料着色料は、アメリカ合衆国特許第5621022号及び第5780528号に記載されている。

【0044】ポリオキシアルキレン置換基を含有する適切なポリマー染料着色料に用いるのに適切な有機発色団の合成は、クーン（Kuhn）のアメリカ合衆国第3157633号、ブレンデル（Brendle）のアメリカ合衆国第4167510号、クロス（Cross）等のアメリカ合衆国特許第4284729号、バウムガートナー（Baumgartner）等のアメリカ合衆国特許第4732570号及び第5231135号等に記載されている。

【0045】適切なポリマー染料着色料は、ミリケン・コーポレーション（Milliken Corporation）から入手可能である。この例には、メリケン・インク・イエロー（Milliken Ink Yellow）869、ミリケン・インク・ブルー（Milliken Ink Blue）92、ミリケン・インク・レッド（Milliken Ink Red）357、ミリケン・インク・イエロー（Milliken Ink Yellow）1800、ミリケン・インク・ブラック（Milliken Ink Black）8915-67がある。他の黄色、シアン、マゼンタ及び黒のポリマー染料は、本発明の範囲内で、使用できるものである。これらポリマー染料を単独で用いてもよいし、アメリカ合衆国特許第5372852号に記載されている従来の着色料と組み合わせて用いてもよい。さらに、ポリマー染料を含有した相変化インクを、従来の粉末染料を含有する相変化インクと共に、インク・ジェット・プリンタに用いてもよい。

【0046】種々の改質剤を相変化インク・キャリア組成物に好ましく添加することもできる。これらには、テトラアミド化合物、ヒドロキシル機能性（functional）テトラアミド化合物、モノアミド及びヒドロキシル機能性モノアミド及びこれらの混合物の如き脂肪酸アミド含有物質がある。好ましいテトラアミド及びモノアミド

は、上述のアメリカ合衆国特許にも記載されている。

【0047】改質相変化インク・キャリア組成物を生成するための好ましくヒドロキシル機能性テトラアミド化合物は、二量体酸塩基テトラアミドである。好ましくは、これらには、ヒドロキシル機能性脂肪酸の反応生成物；ジアミン（例えば、エチレン・ジアミン）及び二量体酸又は脂肪酸の反応生成物；ジアミン（例えば、エチレン・ジアミン）及びヒドロキシル機能性二量体酸がある。本明細書で用いる如く、用語「ヒドロキシル機能性脂肪酸アミド含有物質」は、ヒドロキシル・グループ及び脂肪酸アミド成分を有する化合物である。好ましくヒドロキシル機能性脂肪酸前駆物質は、12ヒドロキシ・ステアリン酸である。本発明の目的において、用語「二量体酸」は、好ましくは、水素化オレイン酸二量体生成物を意味する。かかる二量体酸の好ましくは、アメリカ合衆国オハイオ州シンシナティのエミリー・ディビジョン・オブ・ヘンケル・コーポレーション（Emery Division of Henkel Corporation）が製造し、エムポル（Empol）1008二量体酸として知られている製品である。10～22個の炭素原子を有する脂肪酸を、二量体酸塩基テトラアミドの化成（formation）に好ましくは利用できる。これら二量体酸テトラ・アミドは、ユニオン・キャンプ（Union Camp）で生産されており、エチレン・ジアミン、二量体酸及び以下の脂肪酸の反応生成物を包含している。これら脂肪酸には、デカン酸（ユニオン・キャンプX3203-23）、ミリスチン酸（ユニオン・キャンプX3202-56）、ステアリン酸（ユニオン・キャンプX3138-43、X3164-23、X3202-44、X3202-46、X3222-655、X3261-37、X3261-53及びX3290-72）、及びドコサン酸（ユニオン・キャンプX3202-36）がある。本発明の目的のため、最適な二量体酸塩基テトラアミドは、理論比1:2:2の二量体酸、エチレン・ジアミン及びステアリン酸の反応生成物である。ステアリン酸は、好ましく脂肪酸反応体である。これは、二量体酸及びエチレン・ジアミンとのアダクツが、粘度の最も低い二量体酸塩基テトラアミドを有する。その成分は、入手が最も容易であるので、最も安価となる。

【0048】ヒドロキシル機能性脂肪酸アミド含有物質は、好ましくは、ヒドロキシル機能性モノアミドを含有してもよい。事実、好ましくは場合において、相変化インク・キャリア組成物は、ヒドロキシル機能性テトラアミド化合物及びヒドロキシル機能性モノアミド化合物の両方を含有している。ヒドロキシル・モノアミド化合物は、典型的には、ヒドロキシル機能性1次又は2次モノアミドを含有しているが、好ましくは、ヒドロキシル機能性2次モノアミドである。1次モノアミドのヒドロキシ・ステアラミドを用いることができる。2次モノアミドでは、ヒドロキシル機能性ベヘニル・ベネンアミド（bene-

namide) 及びヒドロキシル機能性ステアリル・ステアラミドが、有用なヒドロキシル機能性モノアミドである。【0049】好ましいヒドロキシル機能性脂肪酸アミド含有化合物は、複数の脂肪酸アミド材料を含んでおり、これは、互いに相溶性がある。典型的には、たとえ、複数のヒドロキシル機能性脂肪酸アミド含有化合物を用いて相変化インク・キャリア組成物を生成するとき、このキャリア組成物は、ほぼ単一の溶融点遷移を有する。この相変化インク・キャリア組成物の溶融点は、好ましくは、少なくとも約85°Cである。他の好適な改質剤には、ある粘着付与剤がある。好適な粘着付与剤は、脂肪酸アミド含有物質と相溶性のものを含む。これらには、例えば、アラスカ・ケミカル・インダストリー・リミテッドが生産している水素化アビエチン(ロジン)酸のグリセロール・エステルであるKE-100樹脂や；ハーカルズ(Hercules)ケミカル・カンパニーが生産している水素化アビエチン(ロジン)酸のグリセロール・エステルであるフォラル(Foral)85、水素化アビエチン(ロジン)酸のペントエリトリット・エステルであるフォラル(Foral)105、フタル酸の水素化アビエチン(ロジン)アルコール・エステルであるセロリン(Celolyn)21や；ネビル(Neville)ケミカル・カンパニーが生産している合成ポリテルペン樹脂であるネブタック(Vehtac)2300及びネブタック80や；グッドイヤー(Goodyear)ケミカル・カンパニーが生産している改質合成ポリテルペン樹脂であるウイングタック(Wingtack)86がある。しかし、最適な粘着付与剤は、KE-100である。

【0050】調合剤に添加できる好適な他の改質剤は、ある柔軟剤である。この場合、商品名「スタンチサイザー(Santicizer)」として販売されている多くのフタル酸エステル柔軟剤がこの目的に適する。しかし、好ましい柔軟剤は、スタンチサイザー278であり、これは、ベンジル・アルコール及び「テキサノール(Texanol)1」と混合されたフタル酸のジエステルである。

【0051】他の添加剤を相変化インク・キャリア組成物と化合させてもよい。典型的な相変化インクにおいて、化学組成物抗酸化剤を添加して、キャリア組成物の変色を防止する。好適な抗酸化剤物質には、チバ・ガイギ(Ciba Geigy)が生産しているイラガノックス(Irganox)1010；ユニロイヤル(Uniroyal)ケミカル・カンパニーが生産しているナウガード(Naugard)76、ナウガード445、ナウガード512、ナウガード524がある。しかし、最適な抗酸化剤は、ナウガード445である。

【0052】粘度降下剤を本発明のインク組成物の中に用いてもよい。粘度硬化剤を用いることにより、インク組成物の粘度を所望値に調製できる。本発明のインク組成物に用いる適切な粘度硬化剤には、ステアリル・モノエタノールアミド・ステアリン酸塩(エステル)、エチ

レン・グリコール・ジステアリン酸塩(EGDS)がある。粘度硬化剤は、インク組成物の重量で約0%から約50%までの量で存在できる。さらに、所定のインク組成物内に用いる粘度硬化剤の所定量は、ユーザが望む粘度で決まる。

【0053】本発明のインク組成物内に硬化剤を用いて、室温で所望の硬度のインクを得てもよい。有用な硬化剤には、リシノールアミド、ヒドロキシステアラミド、水素化ひまし油(castor oil)、EGDS(エチレン・グリコールジステアラート)、プロピレン・グリコールのエステル、グリセリンのエステル、1,2ヒドロキシステアリン酸のステアリル・エステル、1,2ヒドロキシデカン酸及びその誘導体の如きヒドロキシ酸がある。

【0054】リシノールアミド及びヒドロキシステアラミドを好ましい硬化剤として使用でき、N(2-ヒドロキシエチル)-1,2-ヒドロキシステアラミド(カスケム(CasChem)インコーポレイテッドからの商標名がパリシン(Paricin)220)が最適である。他の適切なヒドロキシステアラミドには、カスケム・インコーポレイテッドから入手可能なパリシン210及びパリシン285がある。これら化合物は、室温にてインク組成物を充分に硬化させ、また、液体状態ではインク組成物を維持する。

【0055】粘度硬化剤及び/又は硬化剤は、本発明のインク組成物に用いるのに必要かもしれないし、必要でないかもしれない。

【0056】上述の改質剤を本発明の好適実施例に用いてもよいし、同様な特性の別の材料を組み合わせるか、用いて、上述の概略と類似の機械的特性及び流体特性を有する異なる相変化インク組成物を生成してもよい。これらの他の材料には、パラフィン；微結晶性ワックス、ポリエチレン・ワックス；エステル・ワックス；オリゴマー(低重合体)、又は分子量の小さいポリマー、及びポリエチレン・ビニール・アセテート(EVA)如きコポリマー；エチレン・アクリル酸コポリマー；EVA/アクリル酸コポリマー；アイノマー；ポリアミドを有するアクリル酸のコポリマーなどがある。

【0057】周囲温度まで冷却した際、最終受けサブストレート上の相変化インク組成物の均一な厚さの薄膜は、延性であり、充分な柔軟性を維持しなければならない。よって、画像は、折り曲げても割れ目ができず、明るさ、彩度、透明度及び熱的安定性が高い。

【0058】中間転写面を用いた間接アプリケーション処理において、高品質のプリントをサブストレートに行うために、相変化インク組成物は、ある流体特性及び機械特性を具えなければならないことが判った。本発明の相変化インク組成物の固体状態における望ましい特性を、いくつかの分析技術を用いて特定し、測定できる。かかる技術の1つは、動的機械的分析(DMA)であ

る。このDMAは、アメリカ合衆国特許第5389958号に記載された技術である。

【0059】上述の機械的分析技術の他のものは、相変化インク組成物のバルク・サンプルに対する圧縮降伏試験 (compressive yield testing) である。降伏応力 (yield stress) は、応力歪み曲線上で、応力が増加することなく、材料が変形し続ける点であり、上述のプリント処理において重要である。これは、転写処理期間中に連續的な薄膜に固体で展性のあるインク滴を広げるのに必要な圧力を決めるからである。

【0060】温度又は変化率 (レート) に応じてインクが圧縮される変形には、種々の形式がある。剪断したり割れたりして破損した場合、堅いがもろい (brittle) クラスにインクを等級分けする。これは、類型化において、伸び率 (歪みに比例する) が低く、高い応力を緩和するのが弱い。応力・歪み曲線において領域を積分することは、材料の粘り強さの尺度であるので、堅いがもろい材料は、強いが、強靭でない。堅いがもろい性質は、サブストレート上のインクの耐久性に好ましくない。これは、伸び率が低く (即ち、延性や柔軟性が非常にない)、粘り強さ／韌性 (即ち、散逸エネルギーに対する能力) が低いためである。本発明の材料は、良好な耐久性、延性及び粘り強さを有する。

【0061】本発明の相変化インク組成物をサブストレートに最終的に供給すると、完成したプリントは、優秀なカラー特性を示す。本願出願人に譲渡されたアメリカ合衆国特許第5389958号に示すように、この相変化インク組成物の均一の厚さの薄膜は、直進光を透過させ、摸範的なC*ab及びL*値を示す。

【0062】相変化インクの他の重要な特性は、粘度 (粘性) である。溶融インクの粘度は、インク・ジェット装置の要求を満足しなければならず、インクの他の物理的特性に対して最適化しなければならない。本発明の目的のために、C-25カップ及びボブを用いたボーリン (Bohlin) CS-50レオメータ (流動計) で、相変化インクの粘度を測定する。140°Cでの相変化インク・キャリア組成物の粘度、また、本発明のインク組成物との粘度は、約5から約30センチポイズ (センチポアズ) であり、より好ましくは約10から約20センチポイズであり、最適には約11から約15センチポイズである。

【0063】上述の如く、本発明の相変化インク・キャリア組成物から形成した相変化インクは、優秀な物理的特性を示す。例えば、本発明の相変化インクは、従来の相変化インクと異なり、ほぼ均一な厚さの薄膜を用いた場合、高いレベルの明度、彩度、直進光透過性を示すので、オーバーヘッド・プロジェクション技術を用いてもカラー画像を投射できる。さらに、好適な相変化インク組成物は、DMA、圧縮降伏試験及び粘度測定法で測定した場合、上述した良好な機械的及び流体的な特性を示

す。より重要なことは、アメリカ合衆国特許第5389958号に記載されているような間接プリント処理において用いる際に、良好に動作することである。

【0064】本発明の処理及びシステムに用いるインクは、好適には、初め固体状態であるが、熱エネルギーを与えて温度を約85°Cから約160°Cの範囲に上昇させると、溶解 (溶融) 状態に変化する。この溶融したインクをプリント・ヘッド内のインク・ジェットからラスター形式で、中間転写面を形成する液相の露出面に供給 (噴射) する。供給されたインクは、中間温度まで冷却されて、展性状態に凝固する。このインクは、圧力及び溶融ローラと、支持面であるドラムの上の中間転写面を形成する液体層との間のニップに入れられて、接触転写により、最終受け面に転写される。溶融したインクが展性状態に維持される中間温度は、約30°Cから約80°Cの間である。この温度において、ディールス・アルダー・ポリマーが改質 (リフォーム) される。

【0065】個体で展性のあるインク画像がニップに入ると、このインク画像は、最終画像の形態に変形される。そして、最終受け媒体上のインク画像に圧力及び溶融ローラのみによって作用した圧力によってか、又は、適切な加熱装置により加えられる熱と圧力との組み合わせによって、このインク画像を最終受け媒体に付着、即ち、固定する。追加的な加熱装置をオプションとして用いて、この点で、熱を加えて処理を促進することができる。インク画像に作用する圧力は、約10から約2000ポンド/平方インチ (psi) の間であり、より好適には、約500から約1000psiの間であり、最適には、約750から約850psiの間である。インク画像を最終受け媒体に付着させると共に、また、最終受け媒体が透明な場合、光がインク画像を直進して確実に通過するように、即ち、光がインク画像に入力してから出力するまでの経路内で変更されないようにするのに、この圧力が充分でなければならない。インク画像が最終受け媒体に付着すると、このインク画像は、約20°Cから約25°Cまでの周囲温度に冷却される。インク画像を構成するインクは、延性がなければならず、また、カラス転移温度以上に保たれたときに、割れることなく、塑性歪みを生じる、即ち、受けることができなければならない。ガラス転移温度未満では、インクは、堅いが脆い (brittle)。延性状態のインク画像の温度は、約-10°Cと、約溶融点、即ち、約85°C未満との間である。

【0066】インクの摩擦係数は、電子写真又はエレクトログラフィック・コピー器などの画像装置において、プリント済みサブストレートに対する自動的原稿送り能力に影響を与える。高い摩擦係数により、ガラスなどの支持面を横切って媒体が滑ると、インクが「張り付く」ようになったり、プリント済み媒体がジャム (紙詰まり) 状態になったりする。この摩擦係数は、物質の表面が他の表面に対して移動する際の接線力と垂直荷重との

比で定義される。通常動作温度において信頼性のある原稿送りができるように、支持面上での静止におけるプリント済みサブストレートに対して、摩擦係数は、約0.7未満、好ましくは、約0.5未満、最適には約0.3未満でなければならない。

【0067】以下の実施例は、用いた特定の材料、処理又は構成に本発明を限定するものではなく、また液体中間転写面を用いた場合でも用いない場合でも、相変化インクの調合を示すものである。

【0068】

【実施例】1. インク成分

以下のインク配合は、本発明で特に用いる材料を除いて、テクトロニクス社の相変化インクで用いている成分からなるものである。調合技法及び補助的な材料については、テクトロニクス社の特許などにも記載されている。これら調合材料は、粘度調整剤、着色料、染料、顔料、抗酸化剤、強化剤、ワックス（エステル、アミド、例えば1998年2月13日出願のアメリカ合衆国特許出願第09/033366号に記載されているポリワックス850ポリエチレンなどの自然及び合成物）、柔軟剤、官能成分、発色剤、樹脂（ウレタン、ウレア及びウレタン/ウレア）、ポリマー着色料、ポリマー着色料から誘導した樹脂を含有しているが、これらに限定されるものではない。

【0069】これらの例は、相変化インク内の調合成分として、ディールス・アルダー反応生成物及びそれらの前駆物質を用いている。なお、これら成分は、本明細書で上述した。これら成分を、総合インク調合において5及び90重量パーセントの範囲内で相変化インクに調合する。ディールス・アルダー生成物の予想平均分子量の範囲は、700から25000であり、最適には700及び3500の間である。

【0070】ディールス・アルダー反応生成物は、ビスジエノフィル及びビスジエンから生成する。ここで、各成分の反応成分は、接続グループにより分離されている。これら反応成分の各々は、平均分子量が200から15000の範囲で、最適には、300及び3000の間で特徴付けられる。ジエン及びジエノフィルの重合（ポリマー化）は、-20から80°Cの範囲の温度で、最適には0及び50°Cの間の温度で生じると予想される。ポリマーは、70及び160°C、最適には80及び150°Cの温度に加熱することにより、元の成分に戻ると予想される。ジエン及びジエノフィルはそれらの融点で、結晶性の場合は、50及び150°Cの予測範囲で、非結晶性の場合は、25から125°Cの範囲のガラス転移温度で特徴付けられる。

【0071】2. インク調合

ステンレススチールのビーカー内で所望成分を溶融し、機械的に攪拌して、インクを準備する。温度制御マントルを用いて、典型的な攪拌温度範囲を80から140°C

とし、約1時間攪拌する。インクの標本を取り、いくつかの選択した物理的性質、例えば、スペクトル強度、粘度、ガラス転移温度、融点などにより特徴づける。テクトロニクス社製フェーザ・カラー・プリンタ又は他のプリンタ装置又はマーカー付与装置で動作するように、必要に応じて、インクの再調整により、これらの性質を調整する。

【0072】3. インク処理

最終的なインクを、3番のワットマン（Whatman）沪過紙及び15psiの窒素圧力の下で、加熱したモット（Mott）装置（モット冶金（Mott Metallurgical）から入手可能）により沪過する。沪過した相変化インクを、成形HIPSMA（ハイ・インパクト・ポリスレン/無水マレイン酸）プラスチック・カップ又はタブ内に注ぎ、インク・ステックを形成する。完成固体インクは、ポリエチレン・ワックス添加物又はディールス・アルダー・アダクツ（付加物）を用いない相溶性調合物と比較して、際だって良好な表面の仕上がりであり、プラスチック・カップから容易に剥がせる。

【0073】4. インク分析及び特徴付け

完成したインク生成物は、以下の物理的特性で特徴付けられる。これら物理的特性は、約140°Cで、ステアリル・ステアラミド又は本発明により試験したポリマーにより調製して、夫々粘度を下降又は上昇させて、フェランチ・シャーリー（Ferrant-Shirley）円錐プレート粘度計で測定した約13cpsの粘度；デュポン2100型熱量計を用いて差動走査熱量測定法測定した融点（85から160°Cの予測範囲）；レオメトリ（流動度）ソリッド分析器（RSAII）を用いた動的機械的分析法により測定したガラス店に温度（-25°Cから100°Cの予測範囲）である。ブタノール内での固体インクの溶融に基づく分光光度グラフ（spectrophotographic）手順を用い、パーキン・エルマー・ラムダ（Perkin Elmer Lambda）2SUV/VIS分光計による着色剤溶液吸光度を測定して、インクのスペクトル強度を求める。プリント・アプリケーションに適合するように、スペクトル強度を調整する。

【0074】5. プリント・ヘッド及び転写固定処理におけるインク性能の試験

安定した噴射特性を得るために、テクトロニクス社製圧電駆動プリント・ヘッドを用いるテクトロニクス社製相変化カラー・プリンタにて、インクを評価した。測定項目は、排出に用いたインク滴の質量、噴射周波数応答、供給電圧及び波形である。所望の測定対象は、噴射され、有用なマーク・レートにてインク滴を発生できるインクである。さらに、凍結融解の数回のプリント・ヘッド動作サイクルの後、プリント・ヘッド動作は、妨害されないようにした。すなわち、オリフィスの目詰まりも、噴射特性の低下も観察されなかった。

【0075】フェーザ340型テクトロニクス社製相変

化カラー・プリンタ用いたオフセット・プリント処理において、インクのフィルム・スプリット特性を評価した。物理的条件の一般的な説明は、例えば、ノンインパクト・プリント技術の進歩に関する I S & T の第11回国際会議(1995年)の議事録のエル・ブイ(L. Bui)らの論文「オフセット・インク・ジェット・プリント処理用の相変化インクの流動学的、熱機械的、粘弾性条件」に記載されている。こえらインクは、犠牲シリコン・オイル層を含む回転ドラムに噴射する。つぎに、画像は、転写固定処理により、所望のサブストレートに転写される。これらインクは、プリント済み画像が用意された後に続いて、プリント処理にて型枠シート(chase sheet)により測定すると、ドラムからサブストレートへ90%より多くの転写が行われると予測される。また、転写固定の前に回転ドラム上に作られた複数のインク層の間に凝集破壊が不在かについて、これらインクを評価する。サブストレートの予熱、ドラムの温度、及び転写固圧力のプリント処理パラメータを調整して、完成プリント製品の画像及びプリント品質を最適化すると共に、ディールス・アルダー・アダクツによりインクに調製された可逆性ポリマー化特性を用いるようにする。

【0076】6. プリント及び性能試験

オフセット転写プリント・システムを用いるテクトロニクス社製フェーザ340型プリンタにより、インクを試験する。これらインクは、1次色に対して、又は、互いに組み合わせて、又は市販のフェーザ340プリンタ用インクと組み合わせた際に、完全に転写され、良好な色と耐久性のある画像を生じることが判った。

【0077】これらの実施例により行ったプリントは、ディールス・アルダー・アダクツを用いない相溶性調合と比較した場合、高温にて、良好な耐ブロッキング性(不粘着性)を示す。このブロッキング試験は、ソサイエティ・フォー・イメージング・サイエンス・アンド・テクノロジー(Society for Imaging Science and Technology)が1996年に発行したデジタル・プリント技術に関する第12回国際会議のNIP12の会報の第56ページに記載されている。

【0078】以下の実施例で作ったプリントは、水性インク・ジェット装置又は商業的オフセット・プリント技術により実施したレーザ・プリンタ・ハードコピー、即ち、プリントに匹敵する耐久性が予測される。テーパー摩耗方法(A T S M D 4 0 6 0)を用いた量的な比較によれば、インクにおけるディールス・アルダー・アダクツ調製のポリマー特性による改善された耐久性が得られる。また、これらインクは、プリント済み物品を折り曲げた際に、ひび割れに対する耐性が改善されている。

【0079】本発明のインクによるハードコピー出力は、自動原稿給紙機能にも向く。これは、1から500プリントの間で選択した自動複製モードを用いて、商用写真複写機によるプリントの複写機能により測定でき

る。

【0080】実施例1：相変化インク・キャリア・ベースの製法

上述の一般的な手順によれば、ビスマレイミドジフェニルメタンと共にジフルフリルアジパートから調剤した重量割合で約25%のディールス・アルダー・ポリマーと、約50重量%のステアリル・ステアラミドと、アメリカ合衆国特許第5782966号の実施例4に記載された約25重量%のウレタン/ウレア樹脂と、アメリカ合衆国コネティカット州オックスフォードのユニローヤル・ケミカル・カンパニーが市販している2%のナウガード(Naugard)445抗酸化剤とを互いに溶融して、一般的な相変化インク・キャリア・ベースを調剤する。マスター・バッチを用いて、実施例2、3、4及び5の相変化インクを調剤する。

【0081】実施例2：ディールス・アルダー・アダクツから調剤したシアン着色相変化インク・ベース

実施例1で調剤したクリアなインク・ベースの約500グラムを、ミリジェット(Millijet)ブルー28着色料の約25グラムと、調剤したインクとを化合させ、処理して、上述の一般的記載に応じて、特徴を求める。上述の如く、テクトロニクス社製フェーザ・カラー・プリンタにおける優れた特性について最終インクを評価する。

【0082】実施例3：シアン着色ウレタン樹脂及び熱可逆性ポリマーから作ったシアン・インク

実施例1で調剤したクリアなインク・ベースの約500グラムを、アメリカ合衆国特許第5782966号の実施例2に記載されたシアン着色ウレタン樹脂の約125グラムと化合させる。なお、これは、含有されたディールス・アルダー熱可逆性ポリマーから予測される特性を示す。

【0083】実施例4：シアン着色ウレタン樹脂、ウレタン/ウレア樹脂及び熱可逆性ポリマーから調剤したシアン・インク

上述の手順に応じて、実施例1で調剤したクリアなインク・ベースの約250グラムを、実施例3で調剤したシアン・ウレタン樹脂の約125グラムと、アメリカ合衆国特許第5782966号に記載されたクリアなウレタン/ウレア樹脂の約125グラムと化合させる。この結果のインクを上述のプリント性能試験法により評価すると、ポリマーの予測機能を得る。

【0084】実施例5：ポリエチレン・ワックス、混合ウレタン/ウレア樹脂、及びイエロー着色ウレタン樹脂から作ったイエロー・インク

上述の標準手順により、実施例1のインク・ベースの約250グラムを、テクトロニクスのアメリカ合衆国特許第5780528号に記載されたイエローのウレタン樹脂の約125グラムと、この特許の実施例2のウレタン/ウレア樹脂の約125グラムと、アメリカ合衆国オクラホマ州タルサのベーカー・ペトロファイル(Baker Pr

ofile) から市販されているPE850ポリエチレン・ワックスの約25グラムとを化合させる。これらインクは、所望の性能性質を示す。

【0085】実施例6：ビス・ジフルフリル(bis-difuryl)ダイマー酸エステル

アメリカ合衆国オハイオ州シンシナティのヘンケル(Heinkel)コーポレーションが市販している水素化タイマー酸EMPOL1008の1モルを、フルフリル・アルコール(2.2モル)及び12N塩酸の触媒量と反応させて、ビス・ジフルフリル・エステルに変換する。真空蒸留により過剰フルフリル・アルコールを除去して、クリアからアンバーなイエロー残分を残す。この材料は、ディールス・アルダー反応生成物に対してジエンとして作用し、その後、相変化インクに調製する。

【0086】実施例7：ポリマー着色料のビスアクリレート(bis-acrylate)エステルの調合

アメリカ合衆国特許第5231135号の表Iのイエロー着色料「A」の1モルをメチルアクリレートの1.2当量と処理する。この反応は、加熱及びメタノールの発生に影響され、アルキレンオキシ(alkyleneoxy)置換着色料のジアクリラート誘導体を得る。過剰メチル・アクリラートを真空内で除去し、本発明のディールス・アルダー形式の化学現象におけるジエノフィル反応物として適する暗いイエロー材料を生成する。

【0087】実施例8：エポキシ樹脂のビスアクリレート・エステルの調合

アメリカ合衆国特許第4310644号の第5欄に定義された材料を、相変化インクに有用なディールス・アルダー・アダクツ用のジエノフィルとして評定する。熱的及び機械的安定性、化学的耐性、粘着性及び反応性部位(サイト)は、優秀な性能の相変化インクを得るのに適用できる。

【0088】ビスフェノールAをエチレン酸化物の2当量と、その後のプロピレン酸化物の10当量と反応させる。このアルコキシル化材料に、エチレン酸化物の6当量を更に添加する。反応を行うのに適する温度で、無水トルエン内にて、触媒性KOHとの反応を実行する。この反応材料のヒドロキシル価は、104から115の範囲である。この材料を、酢酸ナトリウムが存在下において、グリシジル・クロリドの2当量と処理する。減圧下で、この材料を汎過し、剥離して、ビスフェノールAアルコキシル化グリシジル・エーテルを生成する。このエーテルは、アクリル酸の2当量と反応して、本発明のジエノフィル反応物として適切なビスアクリラート誘導体を形成する。

【0089】実施例9：実施例6及び実施例8の生成物の反応からのディールス・アルダー・アダクツの調合
機械的攪拌機能を有するステンレス・スチールのビーカにて、110℃に加熱して2時間にわたって化合させて、実施例8のジエノフィル及び実施例6のジエンの理

論的反応を完了させる。ポリマー材料、即ち、ディールス・アルダー・ポリマー化反応の結果を用いて、相変化インクに用いるのに適するインク・ベースを調製する。

【0090】実施例10：相変化インク・ベースの調剤
実施例9のディールス・アルダー・アダクツの重量比率約25%と、テクトロニクスのアメリカ合衆国特許第5782966号の実施例4の手順で作ったウレタン/ウレア樹脂の約25重量%と、ステアリル・ステアラミドの約50重量%と、ユニローヤル・ナウガード445の抗酸化剤の2重量%とを化合して、相変化インク・ベースを調製する。上述の標準方法により、これら成分を化合して、インク・ベースを調合する。

【0091】実施例11：熱的可逆性ポリマーを含有するシアン・インク

ミリジェット・ブルー28の約35グラムと、ディールス・アルダー・アダクツを含有する実施例10のクリアなインク・ベースの500グラムとから、シアン・インクを調合する。標準手順に応じて、このインクを処理し、調製して、テクトロニクス社製フェーザ・カラー・プリンタでの試験用の固体インク・スティックを生成する。プリント・ヘッド動作、転写固着処理、最終プリント製品の特性は、熱的可逆性ポリマーの存在の属性となる付加的な特性を示す。

【0092】実施例12：ジエノフィル着色料のディールス・アルダー・アダクツと、ジエン樹脂とから調製したイエロー・インク

実施例7で調合したジエノフィル・イエロー・ビスアクリラート・エステルと、実施例6で調合したジエン樹脂とを理論比でブレンドして、イエロー相変化インクを調製する。この混合物を100℃まで約1時間加熱して、熱的可逆性ポリマー材料を生成する。このイエロー着色ポリマーの重量比率の約25%を、ステアリル・ステアラミドの約50重量%と、(アメリカ合衆国特許第5782966号の実施例4に記載された)ウレタン/ウレア樹脂の約25重量%とを化合して、インクを調合する。さらに、ユニローヤル・ナウガード445の抗酸化剤の約2重量%を添加する。上述した標準手順により、このインクを処理し、評定する。

【0093】実施例13：犠牲プリント層に添加されたジエノフィルとの結合に用いるジエンを含有するイエロー・インクの調合

重量比率で約5% (約5重量%) のミリケン・ケミカル・イエロー869と、約50重量%のステアリル・ステアラミドと、実施例6で記載したジエンの約25重量%と、アメリカ合衆国特許第5782966号の実施例4に記載されたウレタン/ウレア樹脂の約25重量%と、約2重量%のユニローヤル・ナウガード445の抗酸化剤とを混合して、相変化インクを調合する。転写固着処理において中間転写面として用いる犠牲シリコン・オイルを、実施例8のビスフェノールをベースにしたジエノ

フィルの0.5から5重量%とを調合する。ジエノフィル含有シリコン・オイルで調製されたテクトロニクス社製フェーザ350型相変化カラー・プリンタのドラムを用いて、このインクをプリントする。加熱されたドラムとの接触により、インク/オイル・システムが反応して、ポリマー材料を生じる。これは、主に、インク・オイル・インタフェースに配置される。この画像をサブストレートに転写固着することにより、プリント表面にポリマー材料が形成される。標準手順にて評定したように、この材料は、被プリント物に所望の機械的特性（耐久性）を与える。

【0094】実施例14：Nステアリル・マレイミド（maleimide）の調合

不活性雰囲気中で、90°Cで2.5時間にわたって、無水マレイン酸の1.05当量とステアリル・アミン（1当量）を反応させて、Nステアリル・マレイミドを生成する。この材料を連鎖停止剤として、本発明の相変化インク内に用い、ディールス・アルダー・アダクツの分子量を制御する。マレイミド誘導体は、ジエノフィルの間、これは、本発明のディールス・アルダー反応のポリマーを形成するのに必要なビス官能性がないので、このマレイミド誘導体は、連鎖停止剤として作用する。ステアリル・マレイミドは、相変化インク・ベースの無限可溶性になるように調整される。

【0095】実施例15：N, N7-ビスマレインミド・ジェファミン（Jeffamine）D-2000

ジェファミンD-2000の1モルを、アモコ（Amoco）ケミカルから市販されている無水マレイン酸の2.1当量と90°Cで2.5時間にわたって不活性雰囲気中で反応させる。この反応をFTIRでモニタして、総ての自由アミド官能価がビスマレインミドに確実に変換されるようになる。

【0096】この材料は、熱的可逆性ディールス・アルダー反応における連鎖延長ポリマー化が可能なジエノフィルとして作用する。さらに、ジェファミン成分のソフト・アルコキシル・セクションは、初期ディールス・アルダー・ポリマーにエラストマーの性質を与える。異なるMWジェファミン・ジアミンの選択により、所望の究極ポリマーの物理的性質を調整できる。

【0097】実施例16：可変反応の限界を有するジエノフィルの使用、及び相変化インクへの調整

プロポキシレート（propoxylate）化されたアリル・メタクリレート（CD-513）（アメリカ合衆国ペンシルバニア州エクストンのサートマー（Sartomer）カンパニーから市販されている）を、実施例6のジエンと反応させて、相変化インク調整に適するポリマー材料を生成する。ディールス・アルダー・アダクツの約25重量%と、ウレタン/ウレア樹脂（アメリカ合衆国特許第5782966号の実施例4に記載されている）の約25重量%と、ステアリル・ステアラミド（アメリカ合衆国テ

ネシー州メンフィスのウイットコ（Witco）ケミカル・カンパニーから入手可能）の約50重量%と、ナウガード445の抗酸化剤（アメリカ合衆国コネティカット州オックスフォードのユニローヤル・ケミカル・カンパニーから入手可能）の2重量%と）を化合させて、相変化インクを調合する。これら成分を化合させて、上述の標準方法で用いるインク・ベースを調合する。このインク・ベースをアシッド・レッド（Acid Red）52（1.5重量%）と調合して、マゼンタ着色相変化インクを生成する。

【0098】実施例17：熱的可逆性ジエル・アルダー・アダクツ（diels alder adduct）により改質した商用フェーザ340インク

商用のテクトロニクス社製フェーザ340型インク・ステック（6個、各々が約40グラム）をステンレス・スチール・ビーカー内にて、125°Cで、溶融する。これに、理論量として、実施例6のダイマー酸ベースのジエンと、実施例14で調合したジエノフィルとを添加する。なお、これら2つの反応成分の総合質量は、約80グラムで等しい。付加的な量の染料を追加して、スペクトラル強度を維持する。改質したインクを約1時間にわたって上述の温度で機械的に攪拌して、このインクを標準手順で処理する。この新たなインク調合は、ディールス・アルダー熱的可逆性反応物のないインクと比較して、耐久特性が改善される。

【0099】実施例18：ジェファミンD-2000及びジアセトン・アクリルアミドからのポリマー・ジエノフィルの調合

ジアセトンアクリルアミドのケトン化合物部（2.05当量。アメリカ合衆国ニューヨーク州ニューヨークのキョウ・ハッコウUSA・インコーポレイテッドから入手可能）を、ジェファミン・ジアミンD-2000（アメリカ合衆国テキサス州ヒューストンのハントスマン（Huntsman）コーポレーションから入試可能）と反応させて、ジイミノ成分（関連としては、アメリカ合衆国イリノイ州デスプレーンズのデソト（DeSoto）インコーポレイテッドに譲渡されたアメリカ合衆国特許第4665146号に記載された実験的手順）を形成する。赤外線スペクトルにおけるケトン成分の消失と、イミン吸収バンドの出現により、この反応をモニタする。トルエンを用いた水の連続共沸除去により、この反応の平衡が得られる。最終生成物は、本発明に関して上述したディールス・アルダー・ポリマー化反応による反応アクリルアミド・ユニットを含有している。

【0100】この材料の値は、多種多様である。アクリルアミド結合は、それらの熱的安定性や、セルロース・サブストレート（紙）に水素結合する能力に対して、既知である。さらに、上述の本発明にて、ジエノフィルとして用いた場合、結果として得たポリマーは、イミン官能価の加水分解により、生分解性となる。ポリマーは、

非水相変化インク調合において安定している。ディールス・アルダー・ポリマーを加水分解することにより、これらインクを用いてプリントしたインクは、リサイクルできる。

【0101】2, 5-フランジメタノール (furandimethanol)、フルフリル・アルコール及び二塩基性脂肪酸の反応による交差結合（架橋／橋かけ）ジエンの調合 アジポイル (adipoyl) クロリド（塩化物）の2モルを、2, 5-フランジメタノール（共に、アメリカ合衆国ウイスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ (Aldrich) ケミカル・カンパニーから入手可能）と反応させて、さらに反応を行うための中間体を得る。この物質を、フルフリル・アルコール（アメリカ合衆国オハイオ州コロンブスのアッシュランド (Ashland) ケミカル・カンパニーから入手可能）の2モルと処理して、分子の端部及び中央に反応サイトを有するジエン成分を得る。中央ジエンは、交差結合、又は、本発明のディールス・アルダー化学からデンドリメリック (dendrimeric) ポリマーを作るのに利用可能である。

【0102】実施例20：実施例18のジエノフィル、実施例19のジエン、及び実施例7のイエロー・ポリマー着色料ジエノフィルからのイエロー相変化インクの調合
ジエン及びジエノフィル含有量に基づいた理論量により、実施例18及び7のジエノフィルを実施例19で調合したジエンと化合させて、イエロー相変化インクを調

合する。混合物を90°Cで1時間にわたって不活性雰囲気中で反応させて、イエロー・ポリマーを生成する。このイエロー着色ポリマーの重量比率で約25%（約25重量%）を、約50重量%のステアリル・ステアラミド（アメリカ合衆国テネシー州メンフィスのウイットコ・ケミカル・カンパニーから入出力可能なケマミド (Kemamide) S-180）と、約25重量%のウレタン／ウレア樹脂（アメリカ合衆国特許第5782966号の実施例4に記載されている）とを化合させて、インクを調合する。また、約2重量%のナウガード445抗酸化剤（アメリカ合衆国コネティカット州オックスフォードのユニローヤル・ケミカル・カンパニーから入手可能）を添加する。本明細書で説明した標準手順により、このインクを処理し、評定する。ジエンの付加的な交差結合能力が、改善された物理的特性をインクに与える。混合したジエノフィル・システムは、一般に適切であるので、理論量の異なるジエノフィルをジエンの混合物と処理して、樹脂の相変化インク成分を得る。

【0103】特定の実施例を参照して本発明を説明したが、本発明の要旨を逸脱することなく種々の変形変更が可能である。

【0104】

【発明の効果】上述の如く本発明の相変化インク・キャリア組成物によれば、液体状態で分子量が小さく且つ低粘度であり、液体状態及び固体状態の間で熱的に可逆性があり、固体状態でのポリマーの性質を具えている。

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル・ビー・マイナード
アメリカ合衆国 オレゴン州 97306 セ
ーラム サウス・イースト スプリングウ
ッド・アベニュー 5541